

Doktori értekezés tézisei

Szidarovszky Tamás

Rezgési-forgási színeképek a disszociáció határánál

Témavezető:

Prof. Dr. Császár Attila

Molekulaszerkezet és dinamika Laboratórium, Kémiai Intézet

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémiai Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2012

1. Bevezetés, célkitűzések

A rezonancia, másnéven kvázistacionárius állapotok olyan instabil állapotai egy rendszernek, melyekben a rendszer elegendő energiával rendelkezik ahhoz, hogy részrendszereire essen, tipikusan exponenciális bomlást követve az időben. A rezonancia állapotok fontos szerepet játszanak atomfizikai és molekulafizikai folyamatokban, például unimolekuláris reakciókban, továbbá fotodisszociációs, fotoasszociációs és szórási folyamatokban. Bár a disszociációs energiához közeli energiájú rezgési-forgási rezonancia állapotok kísérletileg mérhetőek, alapos elméleti vizsgálatukra eddig kevés alkalommal került sor.

Bár a rezonanciaállapotok matematikailag precíz elmélete manapság rendelkezésre áll, számos gyakorlati alkalmazás szempontjából a rezonancia állapotok elméleti leírása lehetséges intuitív megközelítésen keresztül is. Felhasználva a Landau tankönyvében írottakat, illetve a szakirodalmat, a rezonancia állapotokat a Schrödinger-reprezentációban olyan stacionárius kimenő szórási hullámfüggvényekkel azonosítjuk, melyek a disszociációs koordináta mentén exponenciálisan divergálnak. Mivel aszimptotikus tulajdonságaik miatt ezen állapotok nem elemei a Hilbert-térnek, rájuk nézve a Hamilton operátor már nem önadjungált, a hozzájuk tartozó energia sajátértékek komplex számok: a valós érték az állapothoz tartozó „pozíció”, avagy az az energiaérték amelyhez tartozó átmenetek mérhetőek a szinképbén, míg a komplex rész az állapot „vonalszélessége”, mely az inverz élettartammal függ össze. A rezonanciaállapotok divergáló aszimptotikus tulajdonsága természetesen maga után vonja, hogy ezen hullámfüggvények nem négyzetesen integrálhatóak, így kívül esnek az elméleti kémia keretein belül négyzetesen integrálható hullámfüggvényekre kifejlesztett nagy hatékonyságú módszerek hatáskörén. A számítási probléma áthidalásának céljából az utóbbi évtizedek során kidolgozásra került számos eljárás, amely lehetővé teszi rezonancia sajátállapotok számolását L^2 -módszerek (négyzetesen integrálható hullámfüggvényekre kifejlesztett eljárások) keretein belül. Ezek általában olyan nem önadjungált Hamilton operátorok használatára építenek, melyekhez tartozó négyzetesen integrálható sajátfüggvényekhez tartozó sajátértékekkel azonosíthatóak vagy közelíthetőek a rezonancia energia sajátértékek. A két legnépszerűbb módszer a komplex koordináták használata, illetve a komplex abszorpció potenciál alkalmazása, az utóbbi az elterjedtebb.

Doktori munkám elsődleges célja olyan eljárás és program készítése, mely lehetőséget kínál rezgési-forgási rezonancia állapotok számítására. Természetesnek tűnt, hogy mindezt a csoportunk által fejlesztett, a Born-Oppenheimer közelítésre épülő nagyhatékonyságú

magmozgásszámító programokra alapozva tegyem meg. Mivel a rezonancia állapotok számítása feltételezi egy olyan globális potenciális energia felület létezését ami a disszociáció közeli aszimptotikus régiókban is kellően pontos, továbbá feltételezi, hogy a magmozgás számító eljárás a kötött állapotokat egészen a disszociációig konvergensen számítani tudja, munkám csupán háromatomos molekulákra irányulhatott, hiszen az említett feltételek jelenleg ennél nagyobb molekulákra nem teljesíthetők. Első lépésben a háromatomos molekulák rezgési állapotainak számítására alkalmas nagyhatékonyságú D²FOPi program (*mixed Discrete variable (DVR) and Finite basis (FBR) representation of the rovibrational Hamiltonian expressed in Orthogonal internal coordinates using a direct Product basis set and an Iterative eigensolver*), továbbfejlesztése rezgési-forgási állapotok számítására volt a cél, majd ezt követően két rezonancia állapot számító modul készítése a fent említett komplex abszorpciós potenciál, valamint komplex koordináták használatával.

Ezen munkálatokkal párhuzamosan a csoportunk által fejlesztett *Rigid Rotor Decomposition* (RRD) közelítő rezgési-forgási kvantumszám asszignáló eljárás D²FOPi programcsomagba való implementálása is felmerült, mivel a molekulaspektroszkópiai gyakorlat előszeretettel él egyszerű modellekre épülő közelítő kvantumszámok használatával. Az RRD egy szilárd elméleti alapokon nyugvó, a gyakorlati spektroszkópusok és spektroszkópiai adatbázisok számára rendkívül hasznos adatokkal szolgáló eljárás.

Végül, doktori munkám alatt a belső koordinátákban felírt Hamilton operátorokban gyakran előforduló r^{-2} , $r \in [0, \infty)$ szinguláris operátoron numerikus vizsgálatokat végeztem, hogy jobban megérthessük a diagonális diszkrét változójú reprezentáció (DVR) közelítés nem várt alkalmazhatóságát.

2. Eredmények és következtetések

Módszerfejlesztés

1. Továbbfejlesztettem az eredetileg csak rezgési állapotok számítására képes D²FOPi algoritmust,¹ alkalmassá téve rezgési-forgási állapotok meghatározására. Az eljárást az R_1 és a szögfelező testcentrált koordináta rendszerekben egyaránt beprogramoztam, melyből az előbbi megőrzi a rezgési D²FOPi azon sajátosságát, miszerint a szinguláris operátorok mátrixelemeit a DVR reprezentációban analitikusan származtatja, hatékonyan kezelve ezzel a lényegi szingularitásokat.

2. Hozzáírtam a csoportunk által fejlesztett RRD algoritmust a D^2FOPI programhoz, lehetőséget kínálva ezáltal a számított rezgési-forgási állapotok közéítő kvantumszámokkal való ellátására.²
3. Beprogramoztam egy eljárást, mely a D^2FOPI program által számított sajátvektorokat felhasználva bázisként, elő tudja állítani a komplex abszorpciós potenciállal perturbált Hamilton-operátor mátrix reprezentációját, és ennek segítségével egy automatizált eljárason keresztül képes az adott molekula rezgési-forgási rezonancia állapotainak meghatározására.
4. Kifejlesztettem és beprogramoztam egy eljárást, mely a D^2FOPI program által számított sajátvektorokat felhasználva bázisként, előállítja a komplex koordináta transzformációval nyert Hamilton-operátor mátrix reprezentációját, így alkalmas rezgési-forgási rezonanciaállapotok számítására. Ez a módszer különösen alkalmasnak bizonyulhat (és bizonyult is) a gyakorlati felhasználás szempontjából, hiszen a szakirodalomban magmozgás számításra az abszorpciós potenciál használata az elterjedt, így alternatív számolási eljárást biztosít.

Numerikus eredmények

5. A D^2FOPI programot sikeresen alkalmaztam a $H_2^{16}O$ molekula rezgési állapotainak számítására egészen a disszociációig,³ hozzájárulva ezzel a molekula összes kötött rezgési állapotának karakterizálásához és lehetőséget teremtve a molekula Feshbach-rezonancia állapotainak későbbi számításához.
6. Sikeresen alkalmaztam a H_3^+ , H_2D^+ és D_2H^+ molekulák rezgési-forgási állapotainak meghatározására a D^2FOPI program egy kibővített verzióját, ami különböző rezgési- és forgási tömegek használatával képes nem-adiabatikus korrekciók figyelembe vételére. A számított eredmények, melyek egy nagy pontosságú PES használatával készültek, nagyságrendi javulást mutatnak a kísérlettől való eltérésben korábbi eredményekhez képest.^{4,5,6}
7. A D^2FOPI -hoz írt RRD eljárást használva numerikus számításokon keresztül megvizsgáltam, hogy az RRD koefficiensek mennyire függenek a molekulacentrált koordináta-rendszer beágyazásának módjától, továbbá felmértem az RRD módszer alkalmazhatóságának határát a rezgési-forgási állapotok energiájának és forgási gerjesztettségének függvényében.²
8. Az beprogramozott RRD eljárás segítségével validáltam helyes, illetve kiszűrtem helytelen rezgési-forgási asszignációkat a H_2D^+ és D_2H^+ molekulák esetében.

9. Numerikus vizsgálatokat végeztem a belső koordinátákban felírt Hamilton operátorokban gyakran előforduló r^{-2} , $r \in [0, \infty)$ szinguláris operátoron diszkrét változójú reprezentációt (DVR) használva. A numerikus eredmények azt mutatják, hogy a diagonális DVR közelítés nem várt alkalmazhatósága azon a tényen nyugszik, hogy bár ilyenkor a mátrixelemek nagy relatív hibával terheltek, a mátrix sajátértékei meglepő pontossággal reprodukálhatók.⁷
10. A komplex koordináták használatán alapuló program segítségével kiszámítottam a H_2^{16}O molekula számos rezgési Feshbach-rezonancia állapotát. A számítási eredmények segítségével sikerült azonosítani a szakirodalomban fellelhető korábbi számításokban előforduló téves asszignációkat.
11. A komplex abszorpciós potenciál, valamint a komplex koordináták használatán alapuló programok segítségével kiszámítottam a H_3^+ molekula számos rezgési Feshbach-rezonancia állapotát. Az eredmények összhangban vannak a szakirodalomban fellelhető korábbi számításokkal, továbbá új rezonancia állapotok azonosítására is sor került.

3. Publikációk a doktori képzés alatt

- [1] On the Efficiency of Treating Singularities in Triatomic Variational Vibrational Computations. The Vibrational States of H_3^+ up to Dissociation, **T. Szidarovszky**, A. G. Csaszar, and G. Czako, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 8373-8386, (2010).
- [2] The Role of Axis Embedding on Rigid Rotor Decomposition (RRD) Analysis of Variational Rovibrational Wave Functions, **T. Szidarovszky**, C. Fabri, and A. G. Csaszar, *J. Chem. Phys.*, 136, 174112 (2012).
- [3] First-Principles Prediction and Partial Characterization of the Vibrational States of Water up to Dissociation, A. G. Csaszar, E. Matyus, **T. Szidarovszky**, L. Lodi, N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, and J. Tennyson, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 111(9), 1043-1064, (2010).
- [4] Precision Measurements and Computations of Transition Energies in Rotationally Cold Triatomic Hydrogen Ions up to the Mid-Visible Spectral Range, M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, **T. Szidarovszky**, A. G. Csaszar, M. Berg, A. Petignani, A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 023002, (2012).
- [5] Calibration-quality adiabatic potential energy surfaces for H_3^+ and its isotopologues, M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, **T. Szidarovszky**, A. G. Csaszar, *J. Chem. Phys.* 2012, in press.

[6] Spectroscopy of H_3^+ Based on a New High Accuracy Global Potential Energy Surface, O. L. Polyansky, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, R. I. Ovsyannikov, J. Tennyson, L. Lodi, **T. Szidarovszky**, and A. G. Csaszar, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2012, submitted for publication.

[7] A Paradox of Grid-Based Representation Techniques: Accurate Eigenvalues from Inaccurate Matrix Elements, V. Szalay, **T. Szidarovszky**, G. Czako, and A. G. Csaszar, *J. Math. Chem.*, 50, 636-651, (2012).

[8] The Fourth Age of Quantum Chemistry: Molecules in Motion, A. G. Csaszar, C. Fabri, **T. Szidarovszky**, E. Matyus, T. Furtenbacher, and G. Czako, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(3), 1085-1106, (2012).

[9] Gas-Phase and Ar-Matrix SQM Scaling Factors for Various DFT Functionals with Basis Sets Including Polarization and Diffuse Functions, C. Fabri, **T. Szidarovszky**, G. Magyarfalvi, and Gy. Tarczay, *J. Phys. Chem. A*, 115 (18), 4640-4649, (2011).

[10] Assigning Quantum Labels to Variationally Computed Rotational-Vibrational Eigenstates of Polyatomic Molecules, E. Matyus, C. Fabri, **T. Szidarovszky**, G. Czako, W. D. Allen, and A. G. Csaszar, *J. Chem. Phys.*, 133, 034113, (2010)

4. Előadások a doktori képzés alatt

Szidarovszky Tamás, Császár Attila G. és Fábri Csaba: Teljes molekulaszínképek variációs alapú számítása
(TÁMOP konferencia, Dobogókő, Magyarország, 2011. július)

Szidarovszky Tamás, Császár Attila: Rezgési-forgási spektrumok a disszociáció határánál (XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2010. november 11-14.)

Császár, E. Mátyus, G. Czako, C. Fábri, T. Furtenbacher, **T. Szidarovszky**: Quantum Spectroscopy
(23rd Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, Austin, TX, USA, 2010. március 6-9.)

5. Poszterek a doktori képzés alatt

T. Szidarovszky, Attila G. Császár és Gábor Czako: Rovibrational states near dissociation (Conference on Anharmonicities in medium sized MOlecules and Clusters (AMOC), Párizs, Franciaország, 2012. április)

T. Szidarovszky, Attila G. Császár, Csaba Fábri és Gábor Czako: Rovibrational states near dissociation (Annual meeting of the World Association of Theoretical Oriented Chemists (WATOC), Santiago de Compostela, Spanyolország, 2011. július)